

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 677 558

②1 N° d'enregistrement national : 91 07333

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : B 01 J 2/04, 19/08/C 04 B 35/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.06.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 18.12.92 Bulletin 92/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE  
ATOMIQUE Etablissement de Caractère Scientifique,  
Technique et Industriel — FR.

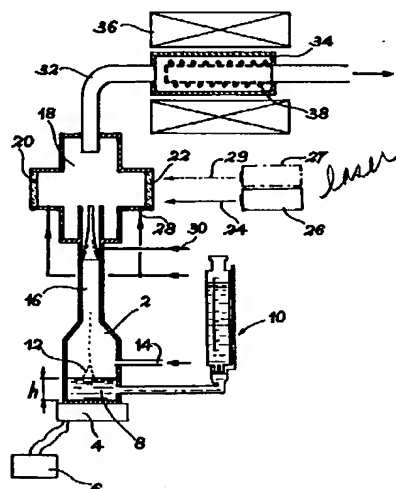
⑦2 Inventeur(s) : Cauchetier Michel, Viguie Jean-Claude,  
Luce Michel et Moret Frédéric.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Brevatome.

⑤4 Procédé et dispositif de fabrication de poudres ultrafines inorganiques par couplage aérosols-laser.

⑤7 Le procédé de fabrication d'une poudre ultrafine d'un matériau inorganique, comporte les étapes suivantes: a) - préparation d'une solution (8) contenant au moins un solvant apte à absorber un faisceau laser et au moins un pré-curseur de la poudre; b) - pulvérisation (12) ultrasonore de la solution pour former des gouttelettes de cette solution; c) entraînement des gouttelettes par au moins un gaz d'entraînement (14); d) - au moins une irradiation laser (24, 29) de l'ensemble gouttelettes-gaz d'entraînement à une longueur d'onde déterminée pour former des particules dudit matériau, cette longueur d'onde étant apte à être absorbée par le solvant des gouttelettes, et; e) - séchage (36) des particules, les étapes b à e du procédé étant réalisées sous atmosphère contrôlée.



FR 2 677 558 - A1



PROCEDE ET DISPOSITIF DE FABRICATION DE POUDRES  
ULTRAFINES INORGANQUES PAR COUPLAGE AEROSOLS-LASER

5 DESCRIPTION

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de poudres ultrafines inorganiques par couplage d'aérosols et d'irradiations laser ainsi qu'un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé. Les  
10 poudres peuvent être des poudres d'un ou plusieurs oxydes ou non oxydes métalliques, ainsi que des poudres d'alliages métalliques.

Les poudres ultrafines obtenues sont destinées en particulier à la fabrication de céramiques  
15 ou de vitrocéramiques ainsi que de matériaux supraconducteurs utilisables dans un grand nombre d'applications et en particulier pour la réalisation de revêtements de surface, pour la protection chimique, thermique ou mécanique de certains matériaux  
20 (protection anti-abrasive ou anti-corrosive).

Ces poudres peuvent aussi être utilisées pour constituer des revêtements transparents employés notamment dans des guides optiques ou constituer des couches réflectrices ou anti-réflectrices.

25 Ces poudres peuvent encore être utilisées pour la fabrication de matériaux à propriétés diélectriques, pyroélectriques, piézoélectriques ou ferroélectriques utilisés dans le domaine de la microélectronique ou de l'optoélectronique.

30 Tous ces revêtements et matériaux sont obtenus essentiellement par frittage, compactage et densification des poudres fabriquées.

En particulier, le procédé de l'invention permet la production de poudres de zircone, d'alumine,  
35 de silice, de nitrure et/ou de carbure de silicium, de

borure ou d'oxyde de titane, d'oxyde de zinc ou d'yttrium, de  $\text{YBaCuO}$ , d'alliage de carbone, tungstène et cobalt.

Actuellement, une méthode d'obtention de  
5 poudres ultrafines est la pyrolyse d'aérosols produits par pulvérisation ultrasonore. Ce procédé est connu sous le nom de procédé PYROSOL.

Comme documents illustrant la production de poudres selon le procédé PYROSOL, on peut citer :

10 - l'article de N. Mizutani et T. Liu, "Synthesis of spherical  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders by spray pyrolysis of polysilazane", In : Ceramic Transactions, vol. 12, Ceramic Powder Science III, eds. G.L. Messing et al., 1990, pp. 59-73 ;

15 - l'article de P. ODIER ET AL. "Processing of ceramic powders by the spray pyrolysis method ; influence of the precursors. Examples of zirconia and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ". Id., pp. 75-89 ;

20 - l'article de T. Liu et al. "Preparation of spherical fine  $\text{ZnO}$  particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques", J. Mat. Sci. 21, 1986, pp. 3698-3702 ;

25 - l'article de Y.C. Lau et al. "Synthesis of zirconia powders in an RF plasma by injection of inorganic liquid precursors". In : Ceramic Transactions, vol. 1, Ceramic Powder Science II, A., Ohio, 1988, pp. 298-303.

Dans les trois premiers documents, les poudres ultrafines sont obtenues par chauffage des  
30 aérosols dans un four. Dans le dernier document, on utilise un plasma radiofréquence pour la production des poudres.

L'invention a pour objet un nouveau procédé de fabrication de poudres ultrafines basé sur le  
35 procédé PYROSOL ainsi qu'un dispositif pour la mise en

oeuvre du procédé. Ce procédé permet l'obtention de poudres ultrafines à un coût moindre que les procédés connus. De plus, ces poudres présentent d'excellentes propriétés permettant ainsi l'obtention d'objets  
5 densifiés ayant des propriétés thermomécaniques améliorées ainsi que des cinétiques de frittage plus élevées que celles actuellement utilisées.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une poudre ultrafine  
10 d'un matériau inorganique, comportant les étapes suivantes :

- a) - préparation d'une solution contenant au moins un solvant apte à absorber un faisceau laser et au moins un précurseur de la poudre,
- 15 b) - pulvérisation ultrasonore de la solution pour former des gouttelettes de cette solution,
- c) - entraînement des gouttelettes par au moins un gaz d'entraînement,
- d) - au moins une irradiation laser de  
20 l'ensemble gouttelettes-gaz d'entraînement à une longueur d'onde déterminée pour former des particules dudit matériau, cette longueur d'onde étant apte à être absorbée par le solvant des gouttelettes, et
- e) - séchage des particules,
- 25 les étapes b à e du procédé étant réalisées sous atmosphère contrôlée.

Ce procédé permet l'obtention de poudres submicroniques, voire nanométriques, c'est-à-dire de poudres ayant des diamètres de grain de 5 à 100  
30 nanomètres, avec un haut rendement. Ces poudres sont en outre monodispersées, équiaxes, peu agglomérées et de haute pureté.

La solution à pulvériser peut consister en un ou plusieurs précurseurs liquides de la poudre ou en  
35 une solution aqueuse ou non aqueuse contenant un ou

plusieurs solvants et un ou plusieurs précurseurs dissous dans ce ou ces solvants.

Pour assurer la pulvérisation ultrasonore de la solution, celle-ci doit généralement présenter une  
5 faible viscosité, inférieure à 5 mPa.s. Aussi, pour adapter la viscosité de certaines solutions, il est nécessaire de les mélanger à un ou plusieurs solvants de plus faible viscosité. D'autres techniques de pulvérisation ultrasonore permettent d'utiliser des  
10 liquides ayant une viscosité de 20 à 50 mPa.s.

La concentration en précurseur dans la solution dépend essentiellement de sa viscosité.

Suivant la composition de la solution, l'absorption laser peut uniquement avoir lieu au niveau  
15 du ou des solvants, avoir lieu au niveau des précurseurs et des solvants.

Selon l'invention, il est possible d'utiliser une seule longueur d'onde d'irradiation de l'ensemble gouttelettes-gaz d'entraînement qui peut être absorbée  
20 par le précurseur, le solvant, le gaz d'entraînement ou l'une de leurs combinaisons. Il est aussi possible d'utiliser plusieurs longueurs d'onde d'irradiation différentes, chaque longueur d'onde étant spécifique d'un ou plusieurs produits absorbants.

25 Par exemple, il est possible d'irradier l'ensemble gouttelettes-gaz d'entraînement avec deux longueurs d'onde laser différentes, la première longueur d'onde étant apte à être absorbée par le solvant et la seconde longueur d'onde étant apte à être  
30 absorbée par le précurseur en solution, le gaz d'entraînement ou les deux.

Ainsi, en combinant l'absorption laser par le solvant et l'absorption laser par le précurseur de la poudre et/ou le gaz d'entraînement, on augmente de  
35 façon notable le rendement de la transformation du

précurseur en poudre.

Selon l'invention, l'irradiation laser peut être continue ou pulsée.

5 Selon l'invention, le gaz d'entraînement peut consister en un ou plusieurs gaz, réactifs ou non, pouvant absorber ou non l'émission laser. Par gaz réactif, il faut comprendre un gaz précurseur de la poudre.

10 Par exemple, le gaz d'entraînement peut consister en un gaz inerte seul (azote, gaz rare), en un gaz inerte renfermant un sensibilisateur comme par exemple l'ammoniac, l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ), le tétrafluorure de silicium ( $\text{SiF}_4$ ); un gaz réactif comme par exemple l'air, l'oxygène, l'ammoniac, l'hydrogène.  
15 utilisé seul ou bien en combinaison avec un sensibilisateur.

L'ammoniac peut en particulier constituer à lui seul un gaz d'entraînement réactif, sensible aux irradiations laser utilisées.

20 Les longueurs d'onde utilisées s'étendent de l'infrarouge à l'ultraviolet, en passant par le visible et sont fonction du produit sensible utilisé ainsi que du type de poudre à fabriquer. En général, on utilise une irradiation infrarouge. Ceci peut être réalisé avec  
25 un laser à  $\text{CO}_2$  accordable ou non en longueur d'onde.

Le séchage des particules, obtenues après irradiation, est effectué à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant lorsqu'il présente une température d'ébullition inférieure à  
30 celle du précurseur, ou sinon inférieure à la température d'ébullition du précurseur. Cette température est donc fonction du solvant et/ou du précurseur utilisés. En pratique, le chauffage est effectué à une température de 100 à 600°C.

35 Le procédé de l'invention est réalisé dans un

réacteur à atmosphère contrôlée. Ainsi, il est possible de travailler en atmosphère exempte d'oxygène et de former des poudres non oxydes.

La fréquence ultrasonore utilisée est fonction de la granulométrie recherchée pour la poudre. En effet, la taille des gouttelettes vaporisées et donc des grains de la poudre est directement liée à la fréquence ultrasonore ; le diamètre des gouttelettes diminue lorsque la fréquence ultrasonore augmente. On aurait donc tout intérêt à travailler à haute fréquence. Malheureusement, si l'on travaille à trop haute fréquence, les solutions les plus visqueuses ne peuvent plus être pulvérisées.

En pratique, on utilise des fréquences ultrasonores choisies dans l'intervalle de 10 à 3500 kHz et de préférence entre 30 et 2500 kHz.

Le ou les précurseurs de la poudre peuvent être des monomères ou des polymères de faible poids moléculaires solubles. Ils peuvent être minéraux, organiques ou organométalliques ainsi que solides ou liquides.

Ces précurseurs peuvent être utilisés directement sous forme dissoute ou bien être fabriqués in situ.

Lorsque la poudre obtenue contient des atomes d'oxygène, les réactions chimiques mises en jeu in situ pour la fabrication des précurseurs sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la polycondensation. Parallèlement, lorsque la poudre obtenue est un composé exempt d'oxygène, les réactions mises en jeu pour la fabrication in situ des précurseurs sont l'ammoniolysé (action avec l'ammoniac) puis la polycondensation.

L'invention permet en particulier l'obtention de poudres nanométriques de céramiques non oxydes telles que des poudres de carbure, nitrure, borure,

carbonitrure, siliciure.

Ces poudres non oxydes sont obtenues à partir de précurseurs exempts d'oxygène. A titre d'exemple, on peut citer la formation de céramique à base d'azote, de  
5 carbone et de silicium à partir de silazanes ou de polysilazanes.

Ces silazanes ou polysilazanes peuvent être utilisés tels quels, dissous dans un solvant non oxygéné ou bien être formés in situ. A cet effet, on  
10 réalise une ammoniolyse directe entre un premier précurseur liquide dans un solvant organique et de l'ammoniac utilisé comme gaz d'entraînement des gouttelettes de solution.

Comme premier précurseur en solution utilisable dans l'invention pour la fabrication de polysilazanes, on peut citer le dichlorosilane, le  
15 trichlorosilane, le méthyl- ou l'éthyldichlorosilane.

Le procédé de l'invention permet aussi l'obtention de poudres d'oxydes. Ces poudres d'oxydes  
20 sont obtenues en utilisant un ou plusieurs sels minéraux ou organiques solides dissous dans une solution aqueuse ou dans un solvant de préférence oxygéné. Elles peuvent aussi être obtenues à partir d'alcoxydes métalliques dissous dans un solvant  
25 oxygéné.

Le solvant oxygéné peut être soit un solvant comportant un ou plusieurs atomes d'oxygène dans sa molécule, soit un solvant ne comportant pas d'atome  
d'oxygène dans sa molécule ; dans ce cas, l'oxygène  
30 peut être apportée par de l'air ou de l'oxygène pur constituant alors le gaz d'entraînement.

Les sels minéraux utilisés peuvent être des nitrates, des chlorures, des acétates, des  
carboxylates.

35 Les solvants utilisés dépendent du précurseur



utilisé et de la nature de la poudre recherchée (oxyde ou non oxyde). De plus, ces solvants doivent présenter une faible viscosité de façon à assurer la pulvérisation de la solution, par exemple inférieure à 5 mPa.s. En outre, ces solvants peuvent être aptes à absorber la longueur d'onde laser ou non. Il est en outre possible de leur adjoindre des sensibilisateurs.

Comme solvants utilisables dans l'invention, ne comportant pas d'atome d'oxygène dans leurs molécules, on peut citer les composés aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène ou encore l'acétonitrile, les amines primaires et secondaires et aussi l'éthylènediamine.

En particulier, les polysilazanes sont solubles dans ces solvants.

Comme solvants utilisables dans l'invention, comportant des atomes d'oxygène dans leurs molécules, on peut citer les alcools, les cétones, les éthers-oxydes à courte chaîne, comportant généralement de 1 à 5 atomes de carbone, tels que l'éthanol, le propanol, le butanol, l'acétone, l'acétylacétone ou encore l'éther éthylique.

Comme sensibilisateurs adjoints à un solvant n'absorbant pas l'irradiation laser, on peut citer les alcools, les cétones, les éthers-oxydes et les aromatiques cités précédemment.

L'invention a aussi pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention. Ce dispositif comprend :

- un pot de pulvérisation destiné à contenir la solution à pulvériser, fermé à sa base par un transducteur piézoélectrique,

- un moyen pour maintenir constante la hauteur de la solution dans le pot de pulvérisation, cette hauteur étant égale à la distance focale

ultrasonore du transducteur,

- un générateur d'ultrasons connecté au transducteur piézoélectrique,

- une cellule d'irradiation pourvue de 5 fenêtres transparentes à la longueur d'onde d'irradiation choisie, montée en aval du pot de pulvérisation,

- au moins un laser apte à engendrer au moins un faisceau laser de la longueur d'onde choisie,

- 10 - une première buse de transport pour relier le pot de pulvérisation à la chambre d'irradiation,

- un dispositif de récupération de la poudre, logé dans un four,

- une seconde buse de transport pour relier 15 la cellule d'irradiation au dispositif de récupération,

- au moins une conduite d'amenée du gaz d'entraînement, montée en amont de la cellule d'irradiation,

20 le pot de pulvérisation, la cellule d'irradiation, les buses de transport et le dispositif de récupération de poudres formant un ensemble dont on peut contrôler l'atmosphère.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence à l'unique figure annexée qui est un schéma de principe d'un appareillage permettant la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention.

30 Le dispositif représenté sur la figure unique pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention comporte un récipient ou pot de pulvérisation 2 à symétrie de révolution, comportant à sa partie inférieure un transducteur piézoélectrique 4 (céramique de plomb-zirconium, PZT) connecté à un 35 générateur d'ultrasons 6. La pastille 4 en forme de

disque constitue le fond du pot de pulvérisation 2. Le générateur 6 délivre des ultrasons typiquement de 150 watts et de 800 kHz de fréquence.

5 La hauteur  $h$  séparant la surface de la solution 8 à pulvériser, contenue dans le récipient 2, et la surface de la pastille piézoélectrique 4 doivent être égales à la distance focale de la pastille piézoélectrique. La focalisation des ondes ultrasonores à la surface de la solution permet alors l'expulsion de  
10 gouttelettes 12.

Afin d'assurer une hauteur  $h$  constante, un réservoir 10 gradué à niveau constant est mis en communication à la base du récipient 2. Il permet de contrôler in situ la quantité de liquide 8 consommée au  
15 fur et à mesure de la pulvérisation.

Un gaz d'entraînement réactif ou non est introduit dans la partie médiane du récipient 2 au moyen d'une conduite 14.

20 Une buse de transport 16 permet d'amener les aérosols formés à la base d'une cellule d'irradiation 18 à symétrie de révolution et selon l'axe de la cellule. La cellule d'irradiation 18 est montée en aval du pot de pulvérisation 2 et son axe est confondu avec celui du pot de pulvérisation 2.

25 Cette cellule 18 présente la forme d'une croix dans le plan de la figure. Elle comporte des fenêtres latérales 20 et 22 transparentes au faisceau laser 24 et qui constituent respectivement une fenêtre d'entrée et de sortie du faisceau laser. Ces fenêtres  
30 20 et 22 sont parallèles entre elles et aux flux d'aérosols, et perpendiculaires au faisceau laser 24.

Ces fenêtres 22 et 20 sont réalisées dans un matériau transparent entre 9 et  $11\mu\text{m}$ , lors de l'utilisation d'un laser 26 à  $\text{CO}_2$ , comme des  
35 halogénures alcalins ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ , ...) ou le séléniure

de zinc (ZnSe).

5 Ce laser 26 à  $\text{CO}_2$  peut être un laser de puissance émettant à  $10,6\mu\text{m}$  ou un laser accordable en longueur d'onde entre 9 et  $11\mu\text{m}$ , destiné à effectuer une irradiation infrarouge à successivement deux ou plus de longueur d'onde.

Dans certains cas, on peut utiliser un second laser à  $\text{CO}_2$  27, accordable ou non, émettant un faisceau 29 parallèle au faisceau 24.

10 A la partie inférieure de la cellule d'irradiation 18, on trouve en outre des alimentations en gaz respectivement 28 et 30 en gaz inerte (azote, argon) destinés respectivement au balayage des fenêtres 20 et 22 et à l'entraînement de la poudre produit dans la cellule d'irradiation 18 ; l'alimentation en gaz de balayage est périphérique alors que l'alimentation en gaz d'entraînement est axiale.

20 Le gaz introduit en 28 permet un refroidissement des fenêtres 20 et 22 ainsi que le nettoyage de ces fenêtres des particules produites dans la cellule d'irradiation.

25 Une buse de transport 32 située dans le prolongement de la buse 16, et en sortie de la cellule d'irradiation 18 permet d'amener les particules produites dans la cellule d'irradiation vers un collecteur de poudre 34 disposé à l'intérieur d'un four 36 destiné au séchage des particules. Le collecteur de poudre est un filtre ne permettant que le passage des gaz d'entraînement n'ayant pas réagi ainsi que des gaz produits in situ.

La poudre obtenue porte la référence 38.

Le four 36 délivre une température supérieure à la température d'ébullition de la solution 8, typiquement comprise entre 100 et  $600^\circ\text{C}$ .

35 Le débit des gaz d'entraînement et celui

du gaz de balayage sont typiquement choisis de 2 à 10 l/min.

Selon l'invention, l'ensemble pot de pulvérisation, cellule d'irradiation, collecteur de poudres et buses constitue un réacteur étanche, fermé dans lequel l'atmosphère est contrôlée.

Le dispositif représenté sur la figure unique permet de préserver les avantages d'un procédé laser de synthèse de poudres à partir de précurseurs gazeux ou très volatils, c'est-à-dire une zone d'interaction photons-laser-réactifs, bien délimitée, éloignée des parois froides du réacteur, avec des vitesses de montée en température très grandes, résultant de l'interaction laser, des temps de séjour des réactifs dans le faisceau laser courts et des vitesses de trempe des particules formées très grandes elles aussi.

Ce dispositif conduit à des poudres ultrafines, dont les grains ont un diamètre de 5 à 100 nanomètres, ces poudres étant monodispersées, équiaxes, peu agglomérées et de haute pureté.

On donne ci-après des exemples de fabrication de poudres ultrafines conformément à l'invention.

EXEMPLE\_1 : Synthèse de poudres composites à base de silicium, carbone et d'azote.

Dans cet exemple, le précurseur à pyrolyser est un polysilazane liquide relativement visqueux. Aussi, pour favoriser la formation d'aérosols, il faut abaisser la viscosité de ce précurseur en y ajoutant un solvant tel qu'un composé aromatique non oxygéné ou de l'acétonitrile. Le polysilazane représente de 10 à 60% en volume de la solution à pulvériser.

Ce polysilazane peut être fabriqué comme décrit dans l'article de N. Mizutani cité précédemment.

Les aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène ainsi que l'acétonitrile présentent

des bandes d'absorption infrarouges vers  $9,6\mu\text{m}$  alors que le polysilazane présente des bandes d'absorption vers  $10,6\mu\text{m}$ . On utilise alors deux lasers à  $\text{CO}_2$  accordables en longueur d'onde et on effectue une  
5 double irradiation infrarouge à deux longueurs différentes, l'une à  $10,6\mu\text{m}$  pour le précurseur, l'autre à  $9,6\mu\text{m}$  pour le solvant.

En combinant ainsi l'absorption laser par le polysilazane, précurseur de la poudre, et par le  
10 solvant, on obtient un rendement de transformation du précurseur en poudre amélioré par rapport à l'emploi seul d'un précurseur sensible à l'irradiation laser.

EXEMPLE 2 : Synthèse de poudres ultrafines d'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$ .

15 Cette synthèse est obtenue à partir d'aérosols formés par pulvérisation de solutions eau-alcool de nitrate de zinc ; la poudre d'oxyde de zinc obtenue est utilisée en électronique.

A cet effet, on réalise une solution de  
20 nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange eau-alcool, primaire ou secondaire, de préférence primaire. L'alcool joue le rôle d'un sensibilisateur en solution.

Le couplage avec le laser se fait au niveau de la vibration C-O de l'alcool.

25 Le gaz d'entraînement est un gaz non sensible aux irradiations laser tel que l'air, l'azote, l'oxygène, l'argon.

Ainsi, on peut utiliser comme sensibilisateur le méthanol et l'éthanol qui présentent une bande  
30 d'absorption de  $9,5\mu\text{m}$ , nécessitant l'emploi d'un laser à  $\text{CO}_2$  accordable en longueur d'onde, et le n-butanol qui présente une bande d'absorption vers  $10,6\mu\text{m}$ , conduisant à l'emploi d'un laser à  $\text{CO}_2$  industriel de puissance, non accordable en longueur d'onde.

35 D'autre part, l'emploi d'alcool dans une

solution de nitrate de zinc apporte une amélioration dans le rendement de pulvérisation ultrasonore d'aérosols.

5           Ainsi, un mélange eau-éthanol à 50/50 a un rendement de production d'aérosols, augmenté de 70% par rapport à l'emploi d'eau seule.

          Ce rendement de pulvérisation est amélioré en utilisant des alcools très solubles dans l'eau tels que le méthanol, l'éthanol par rapport à l'emploi de n-  
10 butanol qui n'a qu'une solubilité maximum de 10% en volume dans l'eau.

EXEMPLE 3 : Synthèse de poudres d'oxydes.

          A la place d'une solution de nitrate, on peut ainsi prendre une solution d'acétate de zinc dans du  
15 méthanol et obtenir des poudres d'oxyde de zinc.

EXEMPLES 4 et 5 : Synthèse de poudres d'oxydes.

          Les précurseurs sont ici un ou plusieurs sels minéraux ou organiques solides, dissous dans une solution eau-alcool comme dans l'exemple 2. De plus, le  
20 gaz d'entraînement contient un sensibilisateur dont le rôle est, comme l'alcool, d'absorber l'émission laser et de chauffer l'aérosol. L'un des meilleurs choix de sensibilisateurs dans le gaz d'entraînement est SF<sub>6</sub> (absorption à 10,6µm) qui permet d'utiliser les lasers  
25 à CO<sub>2</sub> industriels de puissance.

          L'emploi de SiF<sub>4</sub> comme sensibilisateur conduirait à la formation de SiO<sub>2</sub> par réaction avec l'eau du solvant.

30           La pollution éventuelle due aux éléments constitutifs du sensibilisateur gazeux nécessite un traitement thermique de la poudre entre 400 et 800°C, préalablement à son utilisation (typiquement recuit au four à 600°C sous atmosphère inerte).

35           On utilise des solutions eau-alcool de nitrate d'yttrium pour obtenir de l'oxyde d'yttrium

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (exemple 4) et une solution eau-alcool de nitrate d'yttrium et de chlorure de zirconyle pour la synthèse de la zircone stabilisée (exemple 5). Pour de plus amples détails voir le document P. ODIER cité précédemment.

EXEMPLE\_6 : Synthèse de poudres composites W-C-Co

Dans cet exemple, on utilise des aérosols d'une solution aqueuse ammoniacale de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> et de Co(en)<sub>3</sub>WO<sub>4</sub> (avec en représentant l'éthylène diamine) que l'on irradie à 10,6µm. L'absorption laser se fait dans le complexe Co(en)<sub>3</sub>WO<sub>4</sub> au niveau de l'éthylène diamine et dans le solvant ou solution ammoniacale. Cette dernière, sous l'effet de l'irradiation se décompose en NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O ; le NH<sub>3</sub> fourni peut à son tour absorber l'irradiation laser.

Le gaz d'entraînement est un gaz neutre (argon, azote,...) auquel on peut éventuellement ajouter du SF<sub>6</sub> comme sensibilisateur.

Les conditions de formation des aérosols sont celles données dans l'article de L.E. McCandlish et al., "Metastable nanocrystalline carbides in chemically synthesized W-Co-C ternary alloys", in : MRS Symp. Proc. Vol. 132, éd. Materials Research Society, 1989, pp. 67-72.



## REVENDEICATIONS

5 1. Procédé de fabrication d'une poudre ultrafine d'un matériau inorganique, comportant les étapes suivantes :

a) - préparation d'une solution (8) contenant au moins un solvant apte à absorber un faisceau laser et au moins un précurseur de la poudre,

10 b) - pulvérisation (12) ultrasonore de la solution pour former des gouttelettes de cette solution,

c) - entraînement des gouttelettes par au moins un gaz d'entraînement (14),

15 d) - au moins une irradiation laser (24, 29) de l'ensemble gouttelettes-gaz d'entraînement à une longueur d'onde déterminée pour former des particules dudit matériau, cette longueur d'onde étant apte à être absorbée par le solvant des gouttelettes, et

20 e) - séchage (36) des particules, les étapes b à e du procédé étant réalisées sous atmosphère contrôlée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution contient, en outre, au moins un précurseur de la poudre apte à absorber la  
25 longueur d'onde choisie.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz d'entraînement est choisi pour absorber une longueur d'onde d'irradiation laser.

30 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'on irradie l'ensemble gouttelettes-gaz d'entraînement avec deux longueurs d'onde différentes, la première longueur d'onde étant apte à être absorbée par le solvant, la seconde longueur d'onde étant choisie pour être absorbée par le  
35 précurseur et/ou le gaz d'entraînement.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le solvant contient un sensibilisateur dissous, sensible à la longueur d'onde laser utilisée.

5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solvant contient un sensibilisateur choisi parmi les alcools, les cétones, les éthers-oxydes, les composés aromatiques ne comportant pas d'atome d'oxygène, et  
10 l'acétonitrile.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le gaz d'entraînement contient un sensibilisateur sensible à la longueur d'onde laser utilisée.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution contient un premier précurseur de la poudre et le gaz d'entraînement contient un second précurseur de la poudre différent du premier.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la ou les longueurs d'onde utilisées sont situées dans l'infrarouge.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un laser à  $\text{CO}_2$  (26, 27) pour l'irradiation laser.

30 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'irradiation est effectuée perpendiculairement à l'écoulement du gaz d'entraînement.

35 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le précurseur en solution est un organométallique liquide, un sel minéral ou un sel organique éventuellement

complexé.

5 13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le premier précurseur est un organométallique liquide, un sel minéral ou un sel organique et le second précurseur est un gaz.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le gaz d'entraînement contient un gaz choisi parmi  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SF}_6$  et  $\text{SiF}_4$ .

15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, de fabrication d'une poudre d'oxyde, caractérisé en ce que la solution est une solution alcoolique d'un sel minéral, d'un sel organique ou d'un alkoxyde métallique.

20 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, de fabrication d'une poudre à base de silicium, de carbone et d'azote, caractérisé en ce que l'on utilise un organosilane comme précurseur en solution dans un composé aromatique non oxygéné ou dans de l'acétonitrile.

17. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend :

25 - un pot de pulvérisation (2) destiné à contenir la solution à pulvériser, fermé à sa base par un transducteur piézoélectrique (4),

30 - un moyen pour maintenir constante la hauteur de la solution dans le pot de pulvérisation, cette hauteur étant égale à la distance focale ultrasonore du transducteur,

- un générateur d'ultrasons (6) connecté au transducteur piézoélectrique,

35 - une cellule d'irradiation (18) pourvue de fenêtres transparentes à la longueur d'onde d'irradiation choisie, montée en aval du pot de

pulvérisation,

- au moins un laser (26, 27) apte à engendrer au moins un faisceau laser (24, 29) de la longueur d'onde choisie,

5           - une première buse de transport (16) pour relier le pot de pulvérisation à la chambre d'irradiation,

- un dispositif (34) de récupération de la poudre, logé dans un four,

10           - une seconde buse de transport (32) pour relier la cellule d'irradiation au dispositif de récupération,

- au moins une conduite (14, 30) d'amenée du gaz d'entraînement, montée en amont de la cellule d'irradiation,

15           le pot de pulvérisation, la cellule d'irradiation, les buses de transport et le dispositif de récupération de poudre formant un ensemble dont on peut contrôler l'atmosphère.

20           18. Dispositif selon revendication 17, caractérisé en ce que des conduites d'amenée (28) d'un gaz de balayage sont prévues à la périphérie de la cellule d'irradiation (18).

25           19. Dispositif selon la revendication 17 ou 19, caractérisé en ce qu'une conduite d'amenée (30) d'un gaz d'entraînement de la poudre est prévue selon l'axe de la cellule d'irradiation.

30

35



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9107333  
FA 459616

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |  | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|--|--|---|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes   |   |
| X  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 11, no. 8 (C-396)(2455) 9 Janvier 1987<br>& JP-A-61 186 207 ( OLYMPIUS OPTICAL )<br>* abrégé *   | 1,2,<br>8-12,<br>17-19                                    |
| Y  | * idem *   | 3,7   |
| Y  | US-A-4 558 017 (GUPTA ET AL.)<br>* colonne 5, ligne 19 - ligne 29; revendication<br>10 *   | 3,7   |
| A  | EP-A-0 285 339 (CORNING GLASS WORKS)<br>* le document en entier *  | 1,17  |
| A  | JAPANESE PATENTS GAZETTE<br>Section Ch, Week 8445,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class L, AN 84-278224<br>& JP-A-59 169 905 (INOUE JAPAX RES INC)<br>* abrégé *   | 1,6,12  |
| A  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 26,<br>Décembre 1985, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 217680B,<br>INOUE JAPAX RES. INC.: 'Carbides, nitrides, or<br>graphite production.'<br>page 136 ;<br>* abrégé *<br>& JP-A-60 118 234 (INOUE JAPAX RES INC) | 1   |
| A  | US-A-4 672 169 (CHAMBERS)  |   |
| D,A  | Ceramic Transactions, vol 12, Ceramic Powder<br>Science III; Ed. G.L. Messing et al., 1990,<br>p. 59-73; N. Mitzutani et al.: "Synthesis of<br>spherical Si3N4 powder by spray pyrolysis<br>of polysilazanes."   |   |
| Date d'achèvement de la recherche<br>12 MARS 1992  |  | Examinateur<br>ZALM W. E.                                 |
| <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br/>autre document de la même catégorie<br/>A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication<br/>ou arrière-plan technologique général<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br/>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br/>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |  |   |